



HY
PC
2002

10002 U.S. PTO
10/067921
02/08/02



BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 15 JAN. 2002

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIETE
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint Petersbourg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04
Télécopie : 33 (1) 42 93 59 30
www.inpi.fr

THIS PAGE BLANK (USPTO)

BEST AVAILABLE COPY



INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

N° 11354*01

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 W /260899

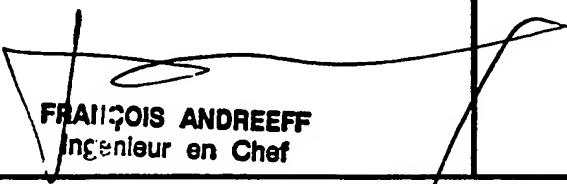
<p>REMISE DES PIÈCES DATE 8 FEV 2001 LIEU 75 INPI PARIS</p> <p>N° D'ENREGISTREMENT 0101714 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI</p> <p>DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI - 8 FEV. 2001</p> <p>Vos références pour ce dossier (facultatif) HC/KC</p>		<p>Réervé à l'INPI</p> <p>1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE</p> <p>INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE Département Brevets 1 et 4 Avenue Bois Préau 92852 RUEIL-MALMAISON CEDEX</p>	
<p>C nfirmation d'un dépôt par télécopie <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie</p> <p>2 NATURE DE LA DEMANDE <input checked="" type="checkbox"/> Cochez l'une des 4 cases suivantes</p> <p>Demande de brevet <input checked="" type="checkbox"/></p> <p>Demande de certificat d'utilité <input type="checkbox"/></p> <p>Demande divisionnaire <input type="checkbox"/></p> <p>Demande de brevet initiale <input type="checkbox"/> N° _____ Date _____ / _____ / _____</p> <p>ou demande de certificat d'utilité initiale <input type="checkbox"/> N° _____ Date _____ / _____ / _____</p> <p>Transformation d'une demande de brevet européen <input type="checkbox"/> N° _____ Date _____ / _____ / _____</p> <p>3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)</p> <p>PROCEDE ET DISPOSITIF DE PRODUCTION D'ELECTRICITE DANS UNE PILE A COMBUSTIBLE PAR OXYDATION D'HYDROCARBURES SUIVIE D'UNE FILTRATION DES PARTICULES</p>			
<p>4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE</p>		<p>Pays ou organisation Date _____ / _____ / _____ N° _____</p> <p>Pays ou organisation Date _____ / _____ / _____ N° _____</p> <p>Pays ou organisation Date _____ / _____ / _____ N° _____</p> <p><input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»</p>	
<p>5 DEMANDEUR</p>		<p><input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»</p>	
<p>Nom ou dénomination sociale</p>		<p>INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE</p>	
<p>Prénoms</p>			
<p>Forme juridique</p>		<p>Organisme Professionnel</p>	
<p>N° SIREN</p>		<p>1</p>	
<p>Code APE-NAF</p>		<p>1</p>	
<p>Adresse</p>	<p>Rue</p>	<p>1 et 4 Avenue Bois Préau</p>	
	<p>Code postal et ville</p>	92852	RUEIL-MALMAISON CEDEX
<p>Pays</p>		<p>FRANCE</p>	
<p>Nationalité</p>		<p>FRANCAISE</p>	
<p>N° de téléphone (facultatif)</p>		<p>01 47 52 62 84</p>	
<p>N° de télécopie (facultatif)</p>		<p>01 47 52 70 03</p>	
<p>Adresse électronique (facultatif)</p>			

BREVET D'INVENTION
CERTIFICAT D'UTILITÉ

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 2/2

REMISE DES PIÈCES	Réervé à l'INPI
DATE	8 FEV 2001
LIEU	75 INPI PARIS
N° D'ENREGISTREMENT	0101714
NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI	

DB 540 W /260899

6 MANDATAIRE	
Nom	
Prénom	
Cabinet ou Société	
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel	
Adresse	Rue
	Code postal et ville
N° de téléphone (facultatif)	
N° de télécopie (facultatif)	
Adresse électronique (facultatif)	
7 INVENTEUR (S)	
Les inventeurs sont les demandeurs	
<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée	
8 RAPPORT DE RECHERCHE	
Établissement immédiat ou établissement différé	
<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
Paiement échelonné de la redevance	
<input type="checkbox"/> <input checked="" type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non	
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES	
Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requise pour la première fois pour cette invention (<i>joindre un avis de non-imposition</i>) <input type="checkbox"/> Requise antérieurement à ce dépôt (<i>joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence</i>):	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes	
INSTITUT FRANÇAIS DU PÉTROLE <i>Département Brevets</i>	
10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)	
 FRANÇOIS ANDREEFF <i>Ingénieur en Chef</i>	
VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI M. ROCHE	

L'invention concerne un procédé et un dispositif de production d'électricité à partir d'hydrocarbures, et utilisant une pile à combustible.

Les applications peuvent concerner des systèmes stationnaires ou embarqués de production d'électricité ou de cogénération électricité / chaleur.

5

On connaît déjà des systèmes de production d'électricité à partir de charges d'hydrocarbures, comprenant une pile à combustible et un "processeur de carburant" permettant de transformer le carburant (la charge d'hydrocarbures) en un mélange de gaz H₂/CO/CO₂/H₂O, ou gaz de synthèse, permettant, éventuellement après 10 traitement, d'alimenter une pile à combustible.

Différents types de processeurs de carburant sont connus, notamment des systèmes utilisant le vaporéformage des hydrocarbures pour leur transformation en gaz riche en H₂/CO/CO₂/H₂O. On connaît également l'oxydation partielle ou POX (pour "Partial Oxydation"). Cette technique utilise un brûleur fonctionnant avec une quantité 15 d'oxydant (air ou oxygène) inférieure à la stoechiométrie de combustion. De l'eau est souvent ajoutée à l'oxydant et/ou à la charge d'hydrocarbures pour améliorer la production d'hydrogène, et réduire ou éliminer la formation de suies. Cette production de suies est le principal problème de l'oxydation partielle, en particulier avec les charges d'hydrocarbures liquides, qui contiennent souvent des composés 20 aromatiques et oléfiniques qui sont des précurseurs de suies.

On connaît également le procédé autothermique (ou ATR) qui comprend une oxydation partielle, et un réformage catalytique des effluents gazeux chauds de l'oxydation partielle.

Là aussi, la formation de suies est un problème très important, les suies désactivant 25 le catalyseur si elles sont en quantité trop importante.

L'élimination des suies contenues dans un gaz de synthèse issu d'une unité d'oxydation partielle est un problème industriel connu : on opère par lavage du gaz et captation des suies par de l'eau.

On a également déjà proposé d'utiliser un filtre à suies pour des unités industrielles. 30 Par exemple, dans la demande de brevet des Etats-Unis n° US 1999-271741, on expose le problème d'éliminer les suies correspondant à "1 à 3 %" du carbone de la charge sous forme de "suies non réagies", par combustion alternée dans deux filtres à bougie. Les charges mentionnées sont le charbon, la liqueur noire et les combustibles d'hydrocarbures.

35 Les filtres à bougies sont des appareils peu compacts, plus adaptés à des unités industrielles qu'à la fourniture de petites quantités de gaz riche en hydrogène, par exemple pour l'alimentation de piles à combustible.

On connaît par ailleurs des filtres à suies très compacts, utilisés pour la filtration d'effluents de moteurs diesel.

Ces filtres sont clairement incompatibles avec des quantités de suies telles que celles mentionnées précédemment.

5

Le premier objet de l'invention est un procédé et un dispositif permettant de produire de l'électricité dans une pile à combustible alimentée par un gaz ayant été obtenu par oxydation partielle, et ceci sans problème de suies.

10 Le deuxième objet de l'invention est un procédé et un dispositif simplifié et économique d'élimination des suies.

A cet effet, l'invention décrit un procédé de production d'électricité dans une pile à combustible, à partir d'hydrocarbures comprenant une étape d'oxygénéation partielle
15 des hydrocarbures, caractérisé en ce que

- a) l'on alimente un courant 1 contenant une charge d'hydrocarbures de points d'ébullition inférieurs à environ 400°C
- b) on préchauffe le courant à une température d'au moins 200°C, et suffisante pour que ledit courant soit entièrement vaporisé,
- 20 c) on alimente un courant 2 d'oxydant gazeux contenant de l'air, et l'on préchauffe le courant d'oxydant à une température d'au moins 400°C
- d) on fait réagir les deux courants gazeux dans une zone 3 ou chambre d'oxydation partielle, les conditions opératoires de cette chambre étant dans la gamme suivante :
 - temps de résidence dans la chambre compris entre 100 et 1200 millisecondes
 - température de sortie de la chambre comprise entre 1150 et 1650°C
 - pression de la chambre comprise entre 0,1 et 1,5 MPa, et de préférence 0,15 MPa à 0,8 MPa

25 la température de sortie de la chambre étant suffisante pour que 90% au moins du carbone de la charge soit converti en CO ou CO₂, et que la quantité de suies contenue dans l'effluent soit inférieure à 0,1 %poids par rapport à la charge, de préférence comprise entre 0,5 ppm et 100 ppm (1 ppm = 1 partie par million)

- e) on refroidit l'effluent de la chambre à une température comprise entre 200°C et 1050°C et de préférence entre 500°C et 900°C
- f) on fait circuler l'effluent refroidi dans au moins une zone de captation et de 30 traitement de suies comportant un premier circuit 6 comprenant au moins un premier filtre 7 et un deuxième circuit 41 qui sont montés en parallèle, on effectue une étape de filtration de l'effluent dans le premier filtre pendant une période de temps de façon à y déposer des suies, on régénère le premier filtre contenant les suies en présence

d'un gaz contenant de l'oxygène pendant une autre période de temps et pendant
10 ladite autre période de temps on fait circuler l'effluent refroidi dans le second circuit,
ledit premier filtre ayant une compacité élevée telle que le rapport surface de filtration
sur volume utile soit comprise entre 80 et 5000 m⁻¹, et on récupère un effluent sortant
15 de la zone de captation, riche en hydrogène
g) on alimente une pile 10 à combustible par une partie au moins de l'effluent sortant
de la zone de captation.

La chambre d'oxydation équipée d'au moins un brûleur peut être une chambre agitée
10 ou à écoulement piston ou à écoulement mixte.

Les filtres à particules sont généralement compacts. On choisira en règle générale
des filtres de préférence en matière céramique, dont le rapport surface de filtration
sur volume du filtre est le plus élevé possible, sachant que la contre pression
générée par le filtre dans ces conditions est plus faible.

15 On peut obtenir d'excellents résultats de filtration avec un rapport surface de filtration
sur volume du filtre compris en général entre 80 m⁻¹ et 5000 m⁻¹ et de préférence
entre 150 et 1500 m⁻¹, minimisant de ce fait la fréquence de régénération. Les filtres
généralement recommandés peuvent être ceux utilisés pour retenir les particules des
moteurs diesels dans l'industrie automobile, qui ont une efficacité supérieure à 70%,
20 de préférence supérieure à 90% et plus particulièrement entre 93 et 98%, comme
c'est le cas pour les filtres multitubulaires à structure en nid d'abeille. On peut
avantageusement utiliser des monolithes en matière céramique, en cordierite ou
carbone de silicium, à efficacité supérieure à 90% ou des filtres à fibres céramiques,
enroulées autour de cylindres percés de trous, à efficacité supérieure à 75% mais à
25 plus faible contre pression.

On peut aussi utiliser des filtres à fibres tricotées en céramique ou en verre, ou à
métaux frittés compatibles avec la température des effluents circulant dans le filtre,
supérieure à la température de combustion des suies.

30 Selon une caractéristique de l'invention, le deuxième circuit de la zone de captation
peut renfermer au moins un filtre. Il peut contenir un catalyseur de réformage à la
vapeur des suies captées pour les gazéifier pendant que le premier filtre est en
période de régénération.

35 Selon une variante, on peut régénérer le filtre du deuxième circuit en présence d'un
gaz contenant de l'oxygène pendant une partie au moins de la période de temps de
l'étape de filtration dans le premier filtre.

Les effluents provenant de la régénération du premier filtre par combustion des suies peuvent être mélangés avec l'effluent circulant dans le deuxième circuit et introduits dans la pile à combustible. Selon une variante, ces effluents de régénération peuvent être soutirés du premier filtre.

5

Selon une autre caractéristique de l'invention, le courant d'oxydant gazeux et/ou la charge d'hydrocarbures peuvent contenir de la vapeur d'eau dans un rapport massique H_2O /hydrocarbures compris entre 0.1 et 2.0, de préférence compris entre 0,4 et 1,2.

10

Les piles à combustibles peuvent être une pile de type à électrolyte à oxyde solide (SOFC), peu sensible aux impuretés, une pile à électrolytes polymères (type PEMFC) ou une pile à acide phosphorique, ces deux dernières étant particulièrement sensibles à la teneur en mono oxyde de carbone et en hydrogène sulfuré qu'il est préférable de minimiser.

15

Il s'avère donc avantageux d'effectuer au moins une étape d'élimination au moins partielle de l'hydrogène sulfuré et du mono oxyde de carbone de l'effluent provenant de la zone de captation.

20

Selon une autre caractéristique de l'invention, il peut être avantageux de modifier les conditions de fonctionnement de la zone d'oxydation partielle pendant les périodes de régénération du premier filtre pour réduire la quantité de suies produite pendant lesdites périodes et circulant dans le deuxième circuit.

25

L'invention concerne aussi un dispositif de production d'électricité comprenant en combinaison :

- un circuit 1 d'alimentation d'un courant d'oxydant riche en air relié à au moins un échangeur de chaleur 5 pour le réchauffage dudit courant,
- au moins une chambre d'oxydation partielle relié à l'échangeur de chaleur 5 et à un circuit 2 d'alimentation d'un courant riche en hydrocarbures, pour l'oxydation partielle des hydrocarbures par le courant d'oxydant réchauffé, à une température suffisante pour l'obtention d'une conversion des hydrocarbures supérieure à 90 %, et la formation de suies en quantité inférieure à 0,1 %poids par rapport aux hydrocarbures
- la chambre d'oxydation partielle 3 étant reliée en aval à l'échangeur de des moyens de captation et de traitement des suies ayant une entrée reliée à l'échangeur de chaleur 5 et comportant un premier circuit 6

30

35

comprenant au moins un premier filtre 7, et un deuxième circuit 41 montés en parallèle, le premier filtre comportant en outre des moyens de régénération 20, 21, séquentielle par combustion des suies, le premier filtre ayant un rapport surface de filtration sur volume utile compris entre 80 et 5000 m² et de préférence entre 150 et 1500 m², les moyens de captation et de traitement ayant une sortie 9 d'effluents débarrassés de suies et riches en hydrogène,

- 5 - au moins une pile à combustible connectée à la sortie des effluents des moyens de captation et de traitement, adaptée à produire de l'électricité,
- des moyens de mise en œuvre en alternance des moyens de captation et de traitement des suies 30, 31, 32, 35, connectés aux moyens de régénération du premier filtre 20, 21.

10 L'invention sera mieux décrite par les figures suivantes qui illustrent deux modes de mise en œuvre du dispositif, parmi lesquelles :

- 15 - la figure 1 représente une installation de production d'électricité avec une chambre d'oxydation partielle d'hydrocarbures, un échangeur de chaleur, un filtre à suies et une pile à combustible.
- La figure 2 illustre un dispositif où la pile à combustible des organes de purification.

20 Un conduit 1 d'alimentation d'un mélange d'air et de vapeur d'eau, comprenant une vanne de réglage 34 est relié à un échangeur de chaleur 5 pour son réchauffage à haute température. En sortie de l'échangeur 5, ce courant d'oxydant chaud alimente par le conduit 40 une chambre 3 d'oxydation partielle, ou POX. La chambre comporte une première zone qui est une zone de mélange suivie d'une seconde zone qui est 25 une zone à écoulement piston.

Cette chambre est également alimentée par un courant contenant une charge d'hydrocarbures, par exemple un mélange de vapeur et d'hydrocarbures entièrement vaporisés, par un conduit 2 comprenant une vanne de réglage 33.

30 Les effluents d'oxydation partielle comprenant CO, CO₂, H₂, H₂O et des suies transportées circulent dans le conduit 4 et sont refroidis dans l'échangeur de chaleur 5 dans lequel ils transfèrent de la chaleur au courant d'oxydant.

35 En sortie de l'échangeur 5, les gaz refroidis circulent dans un conduit 6 (premier circuit) comprenant une vanne de sectionnement 32 et alimentent un filtre principal à suies, compact 7 en matière céramique. Ce filtre peut contenir sur une partie au moins de sa surface filtrante un catalyseur de vaporéformage. En aval du filtre, les gaz filtrés circulent dans un conduit 9 et alimentent une pile à combustible 10 de type à électrolyte à oxyde solide (SOFC).

Après consommation de la plus grande partie de l'hydrogène et du monoxyde de carbone alimentant cette pile, un courant résiduel est évacué en sortie de la pile par un conduit 13.

Un courant d'air alimente la pile par un conduit 11, et ressort de la pile 10, appauvri 5 en oxygène, et chargé de vapeur d'eau par un conduit 12.

Un conduit 20, comprenant une vanne de sectionnement 21 permet d'alimenter séquentiellement un courant d'air ou d'oxydant (air dilué) vers le filtre 7 afin de le régénérer par combustion des suies déposées dans ce filtre.

L'installation comprend également un conduit 41 de contournement du filtre 7 10 (deuxième circuit) par les gaz issus de l'oxydation partielle, pendant les phases de régénération de ce filtre 7. Ce conduit 41 comprend une vanne de sectionnement 31 et alimente un filtre auxiliaire 14, de capacité généralement plus faible que celle du filtre 7. Ce filtre auxiliaire peut avoir les mêmes caractéristiques que celles du filtre 7 15 ou bien il peut avoir des caractéristiques conventionnelles dans la mesure où une faible quantité d'effluent circule dans le circuit 41 et il peut alors être remplacé. Ce filtre peut en particulier contenir un catalyseur de vaporéformage au nickel permettant de gazéifier de petites quantités de suies pendant les périodes ou phases 20 de régénération du filtre principal. Le conduit 9 de sortie du filtre sur lequel est disposée une vanne 35 comprend un conduit 37 d'évacuation des effluents de régénération contrôlé par une vanne 36. Il est par ailleurs relié à des moyens de mesure 38 de la teneur en oxygène du gaz sortant du filtre, permettant de savoir si la régénération du filtre et la combustion des suies sont terminées.

L'installation comprend également des moyens de contrôle 30 tels qu'un automate programmable ou un ordinateur permettant de gérer les différentes phases de 25 fonctionnement de l'installation : démarrage, arrêt, phases de régénération des suies, fonctionnement normal. Ces moyens 30 sont reliés aux organes permettant de contrôler le procédé et ses variables opératoires 33, 34, 31, 32, 21, 38, par des liaisons non représentées.

30 La figure 2 représente une variante d'installation selon le procédé de l'invention. Cette installation reprend, avec les mêmes numérotations, la plupart des différents éléments de la figure 1.

Une première différence concerne l'évacuation des effluents de la régénération du filtre.

35 Le conduit 9 de sortie du filtre comprend une vanne de sectionnement 35 et est relié en amont de cette vanne à un conduit 37 d'évacuation des effluents de régénération, comprenant une vanne de sectionnement 36.

La ligne 41 comporte en outre en amont du filtre auxiliaire un apport de vapeur d'eau par un conduit 22 contrôlé par une vanne 23.

L'installation de la figure 2 comprend par ailleurs, en aval du conduit 9 différentes zones d'épuration des gaz épurés sortant du filtre à suies.

5 Une zone 50 est une zone d'élimination d'H₂S sur un lit granulaire d'adsorbant, par exemple contenant de l'oxyde de zinc. Elle peut comprendre aussi une zone de réformage catalytique d'hydrocarbures résiduels. Une zone 51, qui peut comporter deux parties, est une zone de transformation catalytique du CO en hydrogène par la réaction équilibrée CO + H₂O → CO₂ + H₂. Cette opération est bien connue industriellement ("shift conversion" ou "water gas shift"). Une zone 53 est une zone 10 d'élimination finale du CO jusqu'à une teneur résiduelle de quelques ppm volume par rapport au gaz traité, par exemple 10 ppm.

Cette opération d'oxydation préférentielle (ou PROX) est rendue possible par l'introduction par le conduit 52 d'une quantité d'air adaptée à la quantité de CO à éliminer. L'installation de la figure 2 comprend également des moyens thermiques non représentés tels que des échangeurs thermiques, permettant d'adapter les températures des différentes zones 50, 51, 53, et à l'entrée de la pile à combustible 10 aux valeurs requises. Typiquement, la pile à combustible de la figure 2 est une pile à électrolyte polymère (de type PEMFC) ou une pile à acide phosphorique.

20 La description du fonctionnement de l'installation de la figure 1 est illustrée par l'exemple.

On règle le fonctionnement stabilisé de la chambre d'oxydation partielle dans les conditions suivantes :

25 - Charge d'hydrocarbures : gazole, de point d'ébullition final 370 °C ;
- Pression de la chambre 0,25 MPa ;
- Température de sortie de la chambre 1460 °C ;
- Préchauffage des hydrocarbures 480 °C ;
- Vapeur d'eau ajoutée à l'air avec un rapport massique H₂O / Hydrocarbures = 0,4 ;
30 - Temps de résidence dans la chambre : 800 millisecondes ;
- Préchauffage du mélange air-vapeur d'eau : 800 °C ;
- Rapport O₂/C : adapté, en fonction de la nature du gazole, pour obtenir la température de sortie de la chambre ;
- Température de sortie des gaz de l'échangeur, et d'entrée du filtre à suies : 740 °C.

35 Le filtre à suies utilisé est du type multicanaux de surface microporeuse à base de carbure de silicium, de dimension caractéristique des canaux comprise entre 1 et 5 mm, de type similaire aux filtres utilisés à la sortie de moteurs diesels automobiles.

Le rapport surface de filtration sur volume du filtre est de 800 m² par exemple. Son efficacité est de 96%.

Lorsque l'on détecte une perte de charge élevée du filtre 7 indiquant un colmatage notable par les suies, le contrôleur de procédé 30 modifie les positions des vannes

5 33 et 34, réglant les conditions opératoires pour obtenir au moins l'une des deux actions suivantes :

- augmentation de la température de sortie (par exemple non limitatif de 50 à 150 °C),

- augmentation de la quantité de vapeur d'eau ajoutée (par exemple pour obtenir de 10 façon non limitative un rapport massique H₂O/Hydrocarbures compris entre 0,8 et 1,5).

A titre d'exemple, on peut augmenter la température (par augmentation de l'air alimenté) jusqu'à 1500 °C, avec un rapport massique H₂O/hydrocarbures de 1,2.

Dans ces conditions de rendement énergétique diminué on produit des quantités de

15 suies très faibles ou négligeables, (inférieures à 2 ppm, par exemple) et l'on peut transitoirement contourner le filtre et procéder à sa régénération sans risques de colmatage. Le filtre auxiliaire 14, contenant par exemple un lit de catalyseur de vaporéformage, n'est pas encrassé substantiellement.,

Si l'on gère ces conditions opératoires modifiées, pour sensiblement éliminer les

20 suies, on peut supprimer le filtre 14.

Lorsque des conditions opératoires modifiées (moins bonnes sur le plan énergétique mais meilleures pour réduire les suies) sont obtenues, on ouvre la vanne 31 du circuit 41 de contournement du filtre, on ferme la vanne 32, et l'on ouvre la vanne 21

25 pour alimenter un mélange d'air dilué par de la vapeur d'eau afin de brûler les suies.

La fin de la combustion des suies est détectée par la sonde d'oxygène 38 et permet de reconfigurer le système en position filtration des gaz, par réouverture de la vanne 32 et fermeture des vannes 31 et 21.

30 La figure 2 fonctionne de façon voisine, avec une différence au niveau de l'évacuation des effluents du filtre au cours des phases de régénération : au cours de ces phases, la vanne 35 est fermée, la vanne 36 est ouverte, et les gaz de régénération sont évacués par le conduit 37.

On pourrait également utiliser ce dispositif dans l'installation de la figure 1. Il peut

35 être utile, notamment si pour cette installation utilisant une pile à électrolyte oxyde solide (SOFC), l'on utilise également des traitements catalytiques des gaz en amont de la pile à combustible, tels que l'élimination du soufre dans une zone 50 d'adsorption par exemple sur oxyde de zinc, ou de shift conversion zone 51.

Ainsi, les effluents de régénération ne peuvent perturber ces zones catalytiques.

L'invention permet d'obtenir des quantités de suies très basses, inférieures à 1000 ppm poids, par rapport aux hydrocarbures alimentés, et souvent inférieures à 400 ppm, en particulier inférieures à 150 ppm, les valeurs préférées étant inférieures à 50 ppm. Elle permet également, de façon inattendue, d'utiliser des filtres et technologies de filtre à suies très compacts, développés pour l'industrie automobile, ce qui ne pouvait être soupçonné dans l'art antérieur, ces filtres étant utilisés pour l'élimination de traces de suies seulement.

Revendications

1- Procédé de production d'électricité dans une pile à combustible, à partir d'hydrocarbures comprenant une étape d'oxygénéation partielle des hydrocarbures, caractérisé en ce que

- a) l'on alimente un courant (1) contenant une charge d'hydrocarbures de points d'ébullition inférieurs à environ 400°C
- b) on préchauffe le courant à une température d'au moins 200°C, et suffisante pour que ledit courant soit entièrement vaporisé,
- c) on alimente un courant (2) d'oxydant gazeux contenant de l'air, et l'on préchauffe le courant d'oxydant à une température d'au moins 400°C
- d) on fait réagir les deux courants gazeux dans une zone (3) ou chambre d'oxydation partielle, les conditions opératoires de cette chambre étant dans la gamme suivante :
 - temps de résidence dans la chambre compris entre 100 et 1200 millisecondes
 - température de sortie de la chambre comprise entre 1150 et 1650°C
 - pression de la chambre comprise entre 0,1 et 1,5 MPa, et de préférence 0,15 MPa à 0,8 MPa
- la température de sortie de la chambre étant suffisante pour que 90% au moins du carbone de la charge soit converti en CO ou CO₂, et que la quantité de suies contenue dans l'effluent soit inférieure à 0,1 % poids par rapport à la charge, de préférence comprise entre 0,5 ppm et 100 ppm (1 ppm = 1 partie par million)
- e) on refroidit (5) l'effluent de la chambre à une température comprise entre 200°C et 1050°C et de préférence entre 500°C et 900°C
- f) on fait circuler l'effluent refroidi dans au moins une zone de captation et de traitement de suies comportant un premier circuit (6) comprenant au moins un premier filtre (7) et un deuxième circuit (41) qui sont montés en parallèle, on effectue une étape de filtration de l'effluent dans le premier filtre pendant une période de temps de façon à y déposer des suies, on régénère le premier filtre contenant les suies en présence d'un gaz contenant de l'oxygène pendant une autre période de temps et pendant ladite autre période de temps on fait circuler l'effluent refroidi dans le second circuit, ledit premier filtre ayant une compacité élevée telle que le rapport surface de filtration sur volume utile soit comprise entre 80 et 5000 m⁻¹, et on récupère un effluent sortant de la zone de captation, riche en hydrogène
- g) on alimente une pile (10) à combustible par une partie au moins de l'effluent sortant de la zone de captation.

2- Procédé selon la revendication 1, dans lequel le deuxième circuit renferme au moins un filtre (14) des suies.

5 3- Procédé selon la revendication 2, dans lequel le filtre du deuxième circuit contient un catalyseur de réformage à la vapeur des suies captées pour les gazéifier pendant que le premier filtre est régénéré.

10 4- Procédé selon la revendication 2, dans lequel on régénère le filtre du deuxième circuit en présence d'un gaz contenant de l'oxygène pendant une partie au moins de la période de temps de l'étape de filtration dans le premier filtre.

15 5- Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, dans lequel on soutire du premier circuit des effluents de régénération du premier filtre.

20 6- Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, dans lequel le courant d'oxydant gazeux et/ou la charge d'hydrocarbures contient de la vapeur d'eau dans un rapport massique H₂O/hydrocarbures compris entre 0.1 et 2.0, de préférence compris entre 0,4 et 1,2.

25 7- Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, dans lequel on mesure la teneur en oxygène de l'effluent sortant de la zone de captation.

8- Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, dans lequel on effectue au moins une étape d'élimination au moins partielle de l'hydrogène sulfuré et du mono oxyde de carbone de l'effluent provenant de la zone de captation.

25 9- Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, dans lequel la pile à combustible est une pile de type à électrolyte à oxyde solide (SOFC).

30 10- Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, dans lequel la pile à combustible est une pile à électrolyte polymère (type PEMFC) ou une pile à acide phosphorique.

35 11- Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, dans lequel on modifie les conditions de fonctionnement de la zone d'oxydation partielle pendant les périodes de régénération du premier filtre pour réduire la quantité de suies produite pendant lesdites périodes et circulant dans le deuxième circuit.



12- Dispositif de production d'électricité selon l'une des revendications 1 à 11, comprenant en combinaison :

- un circuit (1) d'alimentation d'un courant d'oxydant riche en air relié à au moins un échangeur de chaleur (5) pour le réchauffage dudit courant,

5 - au moins une chambre d'oxydation partielle relié à l'échangeur de chaleur (5) et à un courant d'alimentation (2) d'un courant riche en hydrocarbures, pour l'oxydation partielle des hydrocarbures par le courant d'oxydant réchauffé, à une température suffisante pour l'obtention d'une conversion des hydrocarbures supérieure à 90 %, et la formation de suies en quantité inférieure à 0,1 %poids par rapport aux hydrocarbures

10 - la chambre d'oxydation partielle (3) étant reliée en aval à l'échangeur de

15 - des moyens de captation et de traitement des suies ayant une entrée reliée à l'échangeur de chaleur (5) et comportant un premier circuit (6) comprenant au moins un premier filtre (7), et un deuxième circuit (41) montés en parallèle, le premier filtre comportant en outre des moyens de régénération (20, 21) séquentielle par combustion des suies, le premier filtre ayant un rapport surface de filtration sur volume utile compris entre 80 et 5000 m⁻¹ et de préférence entre 150 et 1500 m⁻¹, les moyens de captation et de traitement ayant une sortie (9) d'effluents débarrassés de suies et riches en hydrogène,

20 - au moins une pile à combustible connectée à la sortie des effluents des moyens de captation et de traitement, adaptée à produire de l'électricité,

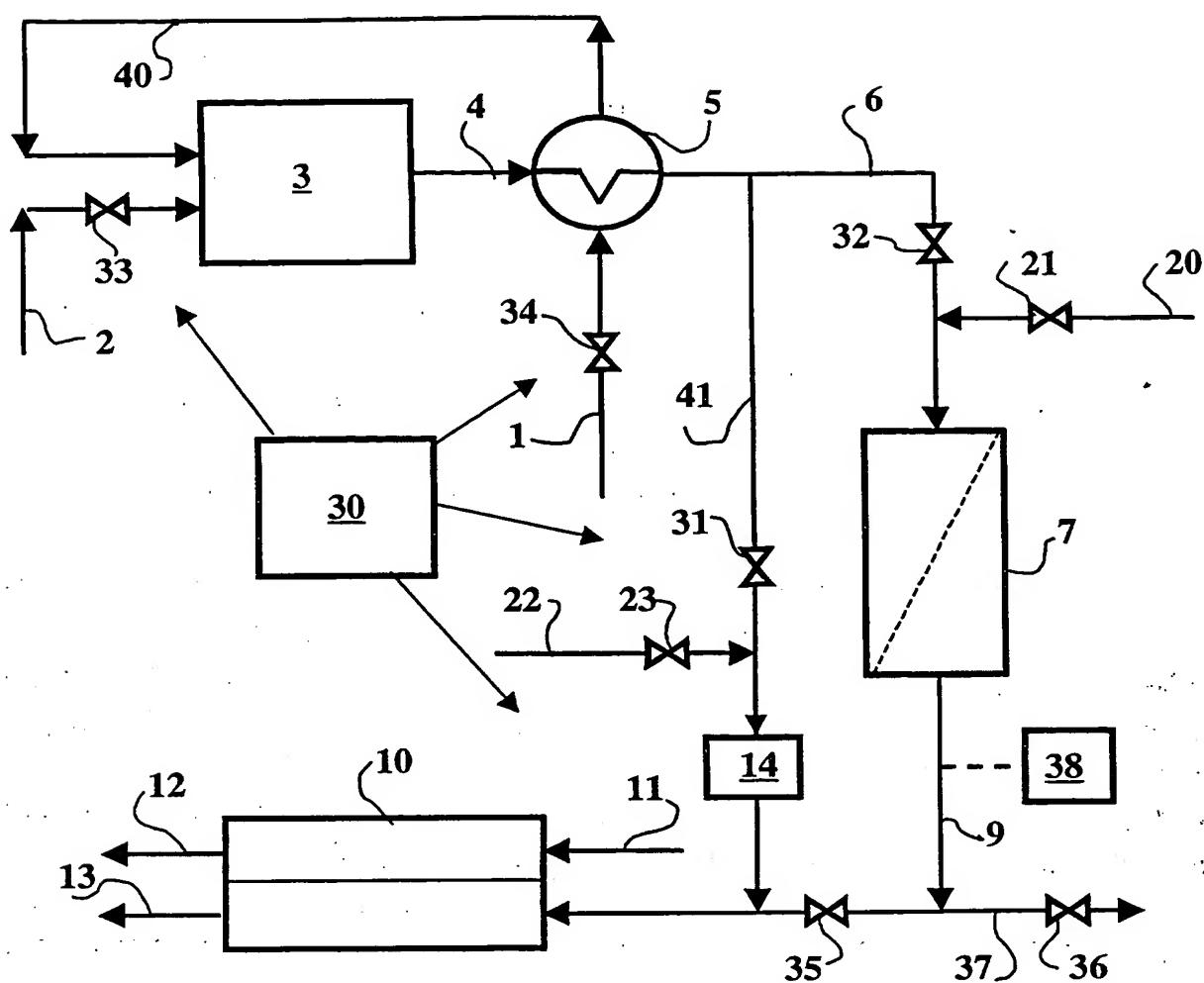
25 - des moyens de mise en œuvre en alternance des moyens de captation et de traitement des suies (30, 31, 32, 35) connectés aux moyens de régénération du premier filtre (20, 21).

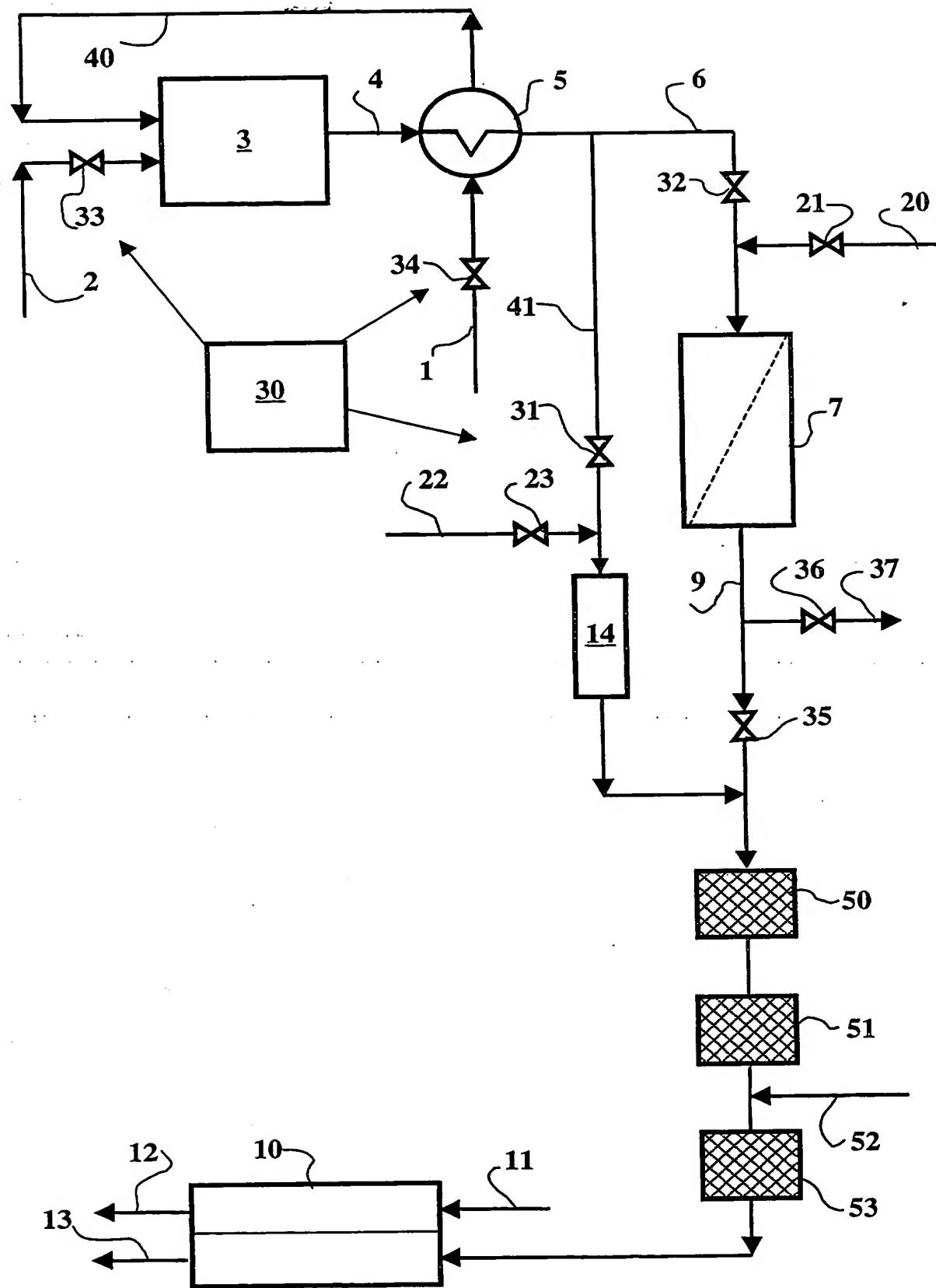
25

13- Dispositif selon la revendication 12, dans lequel les moyens (30) de mise en œuvre en alternance comprennent des moyens (33, 34) de modification des conditions de fonctionnement de la chambre d'oxydation partielle pendant des périodes de régénération du premier filtre, pour la réduction des quantités de suies produites pendant ces périodes et circulant dans le deuxième circuit.

14- Dispositif selon l'une des revendications 12 à 13, dans lequel le deuxième circuit comporte un filtre à suies.

35 15- Dispositif selon l'une des revendications 12 à 14, dans lequel des moyens (50, 51, 52, 53) d'épuration des effluents sont interposés entre la sortie des moyens de captation et de traitement des suies et la pile à combustible (10).

1/2
FIG.1

2/2
FIG.2

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1.../1..
(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W /260899

Vos références pour ce dossier (facultatif)	HC/KC
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL	0101714
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) PROCEDE ET DISPOSITIF DE PRODUCTION D'ELECTRICITE DANS UNE PILE A COMBUSTIBLE PAR OXYDATION D'HYDROCARBURES SUIVIE D'UNE FILTRATION DES PARTICULES	
LE(S) DEMANDEUR(S) : INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE	
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).	
Nom : LENGLLET Prénoms : Eric Adresse : Rue 62 Boulevard Baron du Marais Code postal et ville : 69110 SAINTE FOY LES LYONS	
Société d'appartenance (facultatif)	
Nom : BOUCOT Prénoms : Pierre Adresse : Rue 101 Hameau des Pierres Code postal et ville : 69360 TERNAY	
Société d'appartenance (facultatif)	
Nom : MARTIN Prénoms : Gérard Adresse : Rue 63 Chemin de Putet Code postal et ville : 69230 Saint Genis Laval	
Société d'appartenance (facultatif)	
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)	
 INSTITUT FRANÇAIS DU PÉTROLE Département Brevets FRANÇOIS ANDREEFF <i>Ingénieur en Chef</i>	

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Applicants : Eric LENGLET et al.

Filed : February 8, 2002

For: PROCESS AND DEVICE FOR PRODUCTION OF
ELECTRICITY IN A FUEL CELL BY OXIDATION
OF HYDROCARBONS, etc.

MILLEN, WHITE, ZELANO & BRANIGAN, P.C.
DOCKET NO. PET-1986